

Aplicación de alta presión sobre disoluciones acuosas de goma diutan: influencia sobre las propiedades reológicas

M.C. García, R. Cabral, J. Muñoz y M.C. Alfaro*

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. C/ Profesor García González, s/n. 41012 Sevilla. Spain

Application of high pressure on aqueous rubber diutan: influence on the rheological properties

Aplicació d'alta pressió sobre dissolucions aquoses de goma diutan: influència sobre les propietats reològiques

RECEIVED: 29 MARCH 2016. REVISED: 25 JULY 2016. ACCEPTED: 5 AUGUST 2016

SUMMARY

In this work, the effect of applying high pressure on the rheological properties of diutan gum aqueous solutions in order to extend its potential use was studied. Untreated and treated diutan gum samples have been compared using steady and small amplitude oscillatory shear. This has been done passing once 0.5wt% diutan gum solutions in 0 and 1wt% NaCl through a Microfluidizer M110P at 5000 psi (34.47 MPa). At first, the diutan gum solutions exhibited a gel-like behaviour with elastic modulus values above the viscous modulus values. Additionally, they showed a pseudoplastic behaviour, clearly no-Newtonian which successfully fitted the Carreau model. After applying high pressure, the samples illustrated a modification of the rheological behaviour. An important structural destruction occurred. This was evidenced by a decrease of viscosity and the appearance of a liquid-like behaviour with G'' above G' values.

Keywords: Diutan gum; rheology; viscoelasticity; weak gel.

RESUMEN

En este trabajo se estudia el efecto de aplicar alta presión sobre el comportamiento reológico de disoluciones acuosas de goma diutan con el objeto de ampliar su uso potencial. Muestras de goma diutan sin tratar y tratadas fueron comparadas usando ensayos de cizalla estacionaria y ensayos de cizalla oscilatoria de baja amplitud. Esto se ha hecho haciendo pasar una vez disoluciones acuosas de 0.5% en peso de goma diutan en 0 y 1% en peso de NaCl a través de un Microfluidizador M110P a 5000 psi (34,47 MPa). Inicialmente las disoluciones de goma diutan presen-

taron un comportamiento tipo gel débil con valores del módulo elástico por encima de los del módulo viscoso. Adicionalmente presentaron un comportamiento pseudoplástico, claramente no newtoniano, que se ajusta perfectamente al modelo de Carreau. Después de aplicar alta presión, las muestras ilustraron un cambio de comportamiento reológico. Se produce una fuerte destrucción estructural evidenciada por una disminución de viscosidad y la aparición de un comportamiento tipo líquido con valores de G'' por encima de los de G' .

Palabras clave: Goma de Diutan; geología; viscoelasticidad; gel frágil.

RESUM

En aquest treball s'estudia l'efecte d'aplicar alta pressió sobre el comportament reològic de dissolucions aquoses de goma diutan amb l'objectiu d'ampliar el seu potencial d'ús. Mostres de goma diutan sense tractar i d'altres tractades van ser comparades emprant assajos de cisalla estacionaria i assajos de cisalla oscil·latòria de baixa amplitud. Això s'ha obtingut, fent passar un cop dissolucions aquoses de 0.5% en pes de goma diutan en 0 i 1% en pes de NaCl a través d'un Microfluidizador M110P a 5000 psi (34,47 MPa). Inicialment les dissolucions de goma diutan presentaren un comportament tipus de gel débil amb valors del mòdul elàstic per sobre dels del mòdul viscosos. Addicionalment presentaren un comportament pseudoplàstic, clarament no newtonià, que s'ajusta perfectament al model de Carreau. Després d'aplicar

* Corresponding author: alfaro@us.es;
Tel: +34 954 55 64 47; Fax: +34 954 55 64 47

alta pressió, les mostres il·lustraren un canvi de comportament reològic. Es produeix una forta destrucció estructural evidenciada per una disminució de viscositat i l'aparició d'un comportament tipus líquid amb valors de G'' per damunt dels de G' .

Paraules clau: Goma de Diutan; reologia; viscoelasticitat; gel dèbil.

INTRODUCCIÓN

La propiedad más relevante de la mayoría de hidrocoloides, que ha conducido a que su uso sea muy extendido en diferentes tipos de industrias, es su capacidad para modificar significativamente el flujo de sistemas acuosos con pequeñas concentraciones de polímero, debido a su alto peso molecular. El rango de viscosidades de los hidrocoloides varía en un amplio intervalo y depende de numerosos factores entre los que cabe citar la composición de polisacáridos, la estructura y el peso molecular, la concentración, la temperatura, el pH, la presencia de iones, la presencia de otros hidrocoloides y otros solutos y el gradiente de la velocidad de cizalla. Sólo algunos tienen capacidad gelificante y presentan en general un comportamiento no-Newtoniano de tipo pseudoplástico caracterizado por una disminución de la viscosidad a altas velocidades de cizalla. Los polisacáridos neutros presentan un comportamiento reológico estable al pH y aquellos que contienen grupos ionizables presentan un pH óptimo de máxima viscosidad. Los polisacáridos iónicos presentan mayor viscosidad que los de tipo no-iónico de peso molecular similar, debido a que las moléculas se expanden por efecto de repulsión de cargas intramoleculares. Asimismo, la viscosidad disminuye cuando se reduce el grado de disociación de los grupos cargados por adición de un electrolito o por el ajuste de pH, debido a un efecto de compactación de las moléculas. En términos generales, la dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla aumenta y la velocidad de cizalla crítica (correspondiente a la transición entre el comportamiento newtoniano y pseudoplástico) en algunos polímeros, disminuye con el aumento del peso molecular. Otra variable que puede influir en la viscosidad de un hidrocoloide es la aplicación de presión. Esta puede llegar a romper la molécula ocasionando una disminución del peso molecular y con este una modificación de su comportamiento de flujo y de sus posibles aplicaciones¹.

La goma diutan es un polisacárido de origen natural obtenido por fermentación aeróbica. Se trata de un polímero aniónico con dos cadenas de ramnosa. Su peso molecular oscila entre los 2.88 y 5.18 millones de Daltons. La goma diutan pertenece al grupo de polisacáridos llamados Sphingans ya que se obtiene por fermentación aerobia de *Sphingomonas* sp. ATCC53159². La estructura principal de goma diutan consiste en una configuración repetitiva de ramnosa, glucosa, ácido glucorónico y unidades de glucosa^{3,4}. Se produce comercialmente para aplicaciones tales como industrias de alimentos, composiciones petrolíferas

o utilizations de cuidado personal, debido a su capacidad para modificar las propiedades reológicas de soluciones acuosas, por ejemplo para espesar líquidos, estabilizar las emulsiones, suspender sólidos o formar geles. La goma diutan puede formar soluciones acuosas cuyas propiedades reológicas son estables incluso a altas temperaturas y exhiben altas viscosidades a bajas concentraciones². Este biopolímero puede ser utilizado como agente estabilizante de la viscosidad de materiales basados en cemento⁵. Otro gran potencial de la goma diutan es la recuperación de petróleo bajo condiciones extremas de salinidad y temperatura. El tratamiento de alta presión (HP) resulta un área de gran interés en algunas de estas aplicaciones. Así en la industria de alimentos podría constituir una alternativa al procesado térmico o en la recuperación de petróleo resultaría interesante que las disoluciones de goma diutan mantuviesen sus propiedades reológicas cuando son inyectadas en pozos y sometidas a alta presión. Sin embargo este estudio aún no se ha llevado a cabo. Por este motivo, en este trabajo se investiga cómo influye la aplicación de alta presión sobre la viscosidad y las propiedades viscoelásticas de dispersiones acuosas de goma diutan al 0.5% en peso. Este estudio se hace en ausencia de electrolitos y en presencia de 1% en peso de NaCl.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se ha usado goma diutan, del tipo KELCO-VISTM DG (MW: 5.2.106), suministrada por la empresa CP Kelco (San Diego, USA). La concentración de goma diutan utilizada fue 0.5% en peso. De aquí en adelante, se usará %, para indicar % en peso. Se ha usado NaCl de Panreac, como fuente de cationes. Las concentraciones de NaCl han sido 0 y 1 %. Como conservante se añadió azida sódica de Panreac a la formulación final en una concentración de 0.1%. El agua utilizada fue el agua milli-Q.

Métodos

Preparación de las muestras

Se prepararon disoluciones de goma diutan al 0.5 % en lotes de 600 g. Para ello, la goma diutan se añadió lentamente al recipiente que contenía NaCl, azida sódica y agua milli-Q en las cantidades requeridas para completar la formulación, manteniendo el conjunto bajo una agitación constante de 700 rpm mediante un mezclador Ika-Visc MR-D1 en combinación con un rotor tipo coulex. Una vez incorporada la goma, la disolución se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 5 horas. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla anterior se mantuvo en el baño termostático a 80°C y se agitó a 700 r.p.m. durante 1 hora, con el mezclador anteriormente descrito. Al finalizar este periodo, se repusieron las pérdidas de agua debido a evaporación durante las etapas anteriores de dispersión e hidratación. Las disoluciones de goma diutan obtenidas se mantuvieron a la tem-

peratura de 4.5°C, durante al menos 48 horas, hasta el momento de su estudio.

Con el objeto de estudiar la influencia de la presión sobre las dispersiones acuosas de goma diutan, se prepararon muestras del modo anterior para posteriormente introducir las en un equipo de homogenización de alta presión por microcanales, Microfluidizer M110P. Las muestras fueron sometidas a una presión de 5000 psi (34.47 MPa).

Caracterización reológica

Todos los ensayos reológicos realizados a los sistemas preparados se han llevado a cabo en un reómetro de esfuerzo controlado RS100 (Thermo-Haake) dotado de una geometría placa-placa de superficie rugosa, PP60R (de 60mm de diámetro). Los estudios se han realizado a 25°C \pm 0.1°C y un espesor de muestra (distancia entre placas) de 1mm. Con objeto de evitar el secado de las muestras se han utilizado campanas con atmósfera saturada de agua.

Barridos de tiempo

Con el objeto de que todas las muestras tengan el mismo tiempo de relajación estructural tras ser colocadas en el sistema sensor, se les ha dejado un tiempo de espera antes de iniciar las medidas de 1200s el cual ha sido determinado previamente mediante barridos de tiempo (esfuerzo fijo de 0.5 Pa y frecuencia 1 Hz).

Espectros mecánicos

Previamente a la determinación de los espectros mecánicos, se han realizado barridos de esfuerzo, que se han llevado a cabo a una frecuencia fijada de 1Hz, en un intervalo de valores comprendido entre 0.01 y 5 Pa, con el objeto de determinar el intervalo viscoelástico lineal (LVR).

Los barridos de frecuencia se realizaron desde 3 Hz a 0.01Hz, aplicando un esfuerzo que estuviera dentro del intervalo viscoelástico lineal.

Curvas de Flujo

Las curvas de flujo se han obtenido siguiendo un procedimiento multi-paso, con cinco minutos por punto, en un intervalo de esfuerzos de 2 a 30 Pa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Disoluciones de goma diutan no sometidas a presión

En la Figura 1 se presentan los módulos elástico o de almacenamiento, G' (asociado a la energía almacenada por el material), y el módulo viscoso o módulo de pérdidas, G'' (relacionado con la energía que se disipa), frente a la frecuencia a un esfuerzo localizado dentro del intervalo viscoelástico lineal previamente determinado. Como variable se ha empleado la fuerza iónica (presencia o no de NaCl). Como puede observarse en dicha figura, los espectros mecánicos presentan valores de G' por encima de los de G'' en todo el intervalo de frecuencias estudiado, pero valores bajos y diferencias entre ambos módulos no significativamente

grandes. A lo anterior hay que añadir la existencia de una ligera dependencia de ambos módulos con la frecuencia y una relación G''/G' mayor que 0.1. Se detecta, pues, un comportamiento predominantemente elástico de tipo gel débil el cual se puede atribuir a la formación de una red estructurada o de gel incipiente basada en un limitado número de zonas de entrelazamientos, caracterizados por tiempos de relajación largos. Gomas de diferente procedencia tales como la goma acacia tortuosa o la goma cedrela odorata, en determinados intervalos de concentración y temperatura, también presentan este comportamiento^{6,7}.

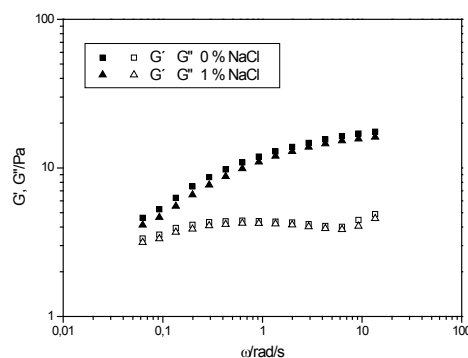


Figura 1. Influencia de la adición de NaCl sobre los espectros mecánicos de disoluciones acuosas de goma diutan (0.5% en peso) no sometidas a presión. Temperatura: 25°C

La presencia de sal (1% de NaCl) en las dispersiones acuosas de goma diutan no influye ni en la forma de los espectros mecánicos ni en los valores de las funciones viscoelásticas, indicando que la estructura de la goma en dispersión es similar. No obstante se detecta una disminución mínima en el valor del módulo G' , especialmente a baja frecuencia, lo que se corresponde con una disminución de la viscosidad compleja.

Las curvas de flujo de las dispersiones de goma diutan (Figura 2) se caracterizan por una tendencia a alcanzar una zona de comportamiento newtoniano a baja velocidad de cizalla y una clara zona de comportamiento pseudoplástico a partir de una velocidad de cizalla crítica. Este comportamiento es típico de moléculas poliméricas fuertemente alineadas en la dirección del flujo a medida que aumenta la velocidad de cizalla y, como consecuencia de ello, disminuyen las interacciones físicas entre cadenas poliméricas adyacentes. A muy bajas velocidades de cizalla las moléculas están desordenadas y sólo parcialmente alineadas resultando en una mayor interacción entre moléculas y una mayor viscosidad. También se tiende a alcanzar una región newtoniana a alta velocidad de cizalla. De cara a sus aplicaciones este comportamiento resulta bastante interesante dado que se facilitan las operaciones de procesamiento a alta cizalla como por ejemplo, el bombeo de productos líquidos^{8,9}.

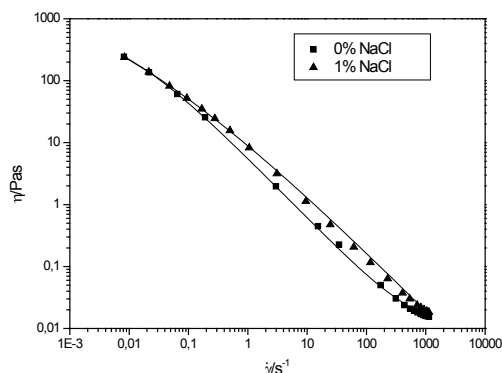


Figura 2. Influencia de la adición de NaCl sobre el comportamiento de flujo de disoluciones acuosas de goma diutan (0.5% en peso) no sometidas a presión. Temperatura: 25°C. La línea continua representa el ajuste a la ecuación de Carreau.

En general, otros polisacáridos también muestran el comportamiento anteriormente descrito. Entre ellos cabe citar: goma guar, goma tara, goma de garrofín, goma konjac, goma xantana, goma de ocimum basilicum, goma de *Lepidium perfoliatum*, etc¹⁰⁻¹³. Este comportamiento ha sido ajustado, en todos los casos, al modelo de Carreau (Figura 2):

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^2\right]^{\frac{1-n}{2}}} \quad (\text{ec. 1})$$

Tabla 1. Parámetros de ajuste de los resultados experimentales de las curvas de flujo de disoluciones acuosas de goma diutan (0.5% en peso) sin tratar y tratadas en homogeneizador de alta presión, a la ecuación de Carreau.

% NaCl	η_0 (Pa·s)	$SD\eta_0$	$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	$SD\dot{\gamma}_c$	n	SD_n
Muestras no sometidas a presión						
0	302.9	3.4	0,010	*	0,12	0,02
1	278.8	4.8	0,02	*	0,16	0,02
Muestras sometidas a presión						
0	1.69	0.03	2.20	0.08	0.22	0.02
1	1.50	0.03	2.34	0.11	0.30	0.02

Donde η es la viscosidad aparente (Pa·s), η_0 es la viscosidad a velocidad de cizalla cero (Pa·s), η_{∞} es la viscosidad a velocidad de cizalla infinita (Pa·s), $\dot{\gamma}_c$ es la velocidad de cizalla crítica (s⁻¹) y n el exponente de la ley de la potencia o índice de flujo.

En el caso de las dispersiones acuosas de goma diutan, los datos experimentales han sido ajustados satisfactoriamente ($R^2 > 0.99$) a la ecuación de Carreau. Un análisis de los parámetros obtenidos como resultado del ajuste (Tabla 1), pone de manifiesto que en general la incorporación de NaCl a la formulación prácticamente no produce ningún efecto sobre dichos parámetros (Fig 2). Así, la velocidad de cizalla crítica para que se produzca el colapso estructural de la muestra no presenta valores significativamente diferentes con y sin sal. El parámetro $\dot{\gamma}_c$ corresponde a la inversa del tiempo de relajación estructural y el hecho de que la incorporación de NaCl en la formulación no produzca

ningún efecto se debe a que la densidad de entrelazamientos entre las cadenas del biopolímero es similar en todas las muestras. Esto provoca que el tiempo necesario para establecer un nuevo entrelazamiento que sustituya a los destruidos por la deformación externa, sea semejante, y que las velocidades de cizalla a las que se logra el comportamiento pseudoplástico no difieran entre ellas. Del mismo modo se encuentra que tampoco el índice de flujo se ve afectado por la presencia de NaCl. No obstante, sí se observa una ligera tendencia a disminuir el valor de la viscosidad extrapolada a velocidad de cizalla cero (η_0) con el aumento de la fuerza iónica. Este resultado es acorde con el análisis del efecto de la adición de sal en los espectros mecánicos.

Disoluciones de goma diutan sometidas a presión

La figura 3 muestra los espectros mecánicos de las dispersiones de goma diutan pasadas una vez por el Microfluidizer a 5000 psi. La dependencia de las funciones viscoelásticas G' y G'' con la frecuencia sigue un patrón típico de materiales viscoelásticos tipo fluido y son consistentes con la existencia de una red macromolecular entrelazada. Como puede observarse, los valores de G'' se encuentran por encima de G' y ambos aumentan fuertemente al aumentar la frecuencia siendo la pendiente de cambio de G' con la frecuencia superior a la correspondiente para G'' .

En ausencia de NaCl, a las frecuencias más altas, se observa la existencia de una frecuencia (denominada frecuencia de cruce) a partir de la cual los valores de G' superan a los de G'' . Por el contrario, en las dispersiones que contienen 1% de NaCl, a las frecuencias más altas, se está cerca de esa frecuencia de cruce pero no llega a observarse en el intervalo estudiado. Señalar que el inverso de la frecuencia de cruce (en rad/s) permite estimar el tiempo de relajación terminal de la muestra, que en las dispersiones acuosas de goma diutan disminuye con la adición de NaCl. Esta disminución indica claramente una cinética de relajación más rápida.

El comportamiento de flujo (Figura 4), claramente pseudoplástico, se ha ajustado al modelo de Carreau ($R^2 > 0.99$). Los parámetros de ajuste (Tabla 2) no revelan la existencia de diferencias importantes entre el comportamiento de flujo de las muestras con y sin NaCl si bien es cierto, que en ausencia de sal, tanto el valor de η_0 como el carácter pseudoplástico (menor índice de flujo) son ligeramente mayor. Destacar que la respuesta encontrada en presencia de sal no es extraña ya que la goma diutan es un polisacárido aniónico y como es sabido se produce un descenso de viscosidad al disminuir el grado de disociación de los grupos cargados cuando se adiciona un electrolito.

Influencia de la presión.

A título de ejemplo se mostrarán las comparaciones de los resultados obtenidos en muestras sin tratar y muestras sometidas al homogeneizador de alta presión, en ausencia de NaCl.

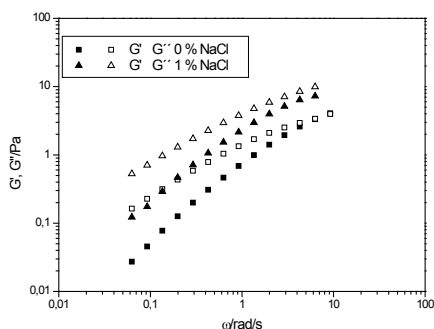


Figura 3. Influencia de la adición de NaCl sobre los espectros mecánicos de disoluciones acuosas de goma diutan (0.5% en peso) pasadas una vez por un homogeneizador de alta presión a 5000 psi (34.5 MPa). Temperatura: 25°C

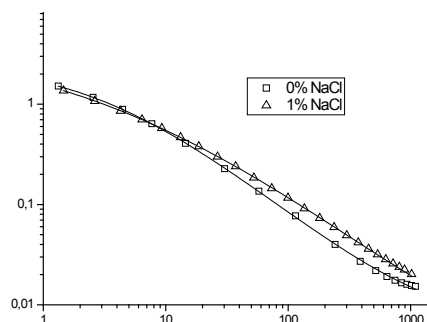


Figura 4. Influencia de la adición de NaCl sobre el comportamiento de flujo de disoluciones acuosas de goma diutan (0.5% en peso) pasadas una vez por un homogeneizador de alta presión a 5000 psi (34.5 MPa). Temperatura: 25°C

El paso de la dispersión acuosa de goma diutan sin NaCl por el homogeneizador de alta presión a tan solo 5000 psi (34.5 MPa) y una sola pasada provoca una importante destrucción de las interacciones de la macromolécula en disolución. En la figura 5 se puede observar como la homogenización de alta presión produce un cambio de comportamiento viscoelástico desde comportamiento predominantemente elástico a comportamiento predominantemente viscoso. En el primer caso los valores del módulo elástico, G' , se encuentran por encima de los del módulo viscoso, G'' , en todo el intervalo de frecuencias estudiado mientras que en el segundo sucede lo contrario. Además, la dependencia de ambas funciones viscoelásticas con la frecuencia es mucho mayor en las muestras sometidas a presión. La aplicación, pues, de un tratamiento de alta cizalla provoca una disminución de elasticidad en la muestra tratada que podría atribuirse a una pérdida de la red estructurada que la macromolécula puede formar en disolución. Este cambio en la respuesta también podría relacionarse con una disminución en el peso molecular como consecuencia de la presión aplicada¹⁴.

Un comportamiento similar al de las muestras de diutan sin sal se encuentra con las dispersiones acuosas de goma diutan preparadas con 1% en peso de NaCl. Sin embargo, una observación más profunda revela que, en estas circunstancias, la destrucción es ligeramente superior dado que ahora la muestra sometida a presión no alcanza la frecuencia de cruce

en la ventana de frecuencia bajo estudio, aunque está muy próxima a ella. Por tanto se puede afirmar que las dispersiones acuosas de goma diutan con mayor fuerza iónica (sal) resisten peor la aplicación de la presión.

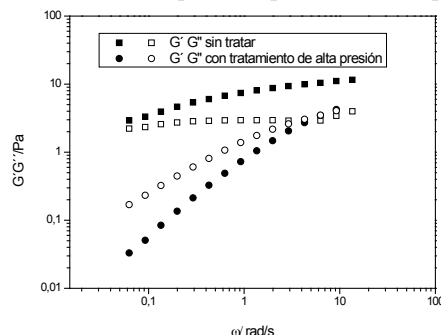


Figura 5. Influencia de la presión sobre los espectros mecánicos de disoluciones acuosas de goma diutan (0.5% en peso) preparadas sin NaCl. Temperatura: 25°C

Los resultados obtenidos de las curvas de flujo (Figura 6) son coherentes con los encontrados en los ensayos viscoelásticos dinámicos de baja amplitud. Así las muestras obtenidas sin presión poseen un valor de viscosidad newtoniana extrapolada a bajas velocidades de cizalla mucho más elevado que las muestras obtenidas con presión. η_0 puede relacionarse con la degradación que sufre la molécula de diutan al ser sometida a presión dado que un menor peso molecular resulta en una menor viscosidad¹⁵. Así se puede observar que el Microfluidizer contribuye a la obtención de una distribución de pesos moleculares y una mayor polidispersidad. La mayor polidispersión del sistema provoca un aumento de la fracción de empaquetamiento máxima la cual, a su vez y tal como describió Krieger and Dougherty (1959)¹⁶, conduce a una disminución de la viscosidad. El índice de flujo y la velocidad de cizalla crítica apuntan en la misma dirección. Se encuentra que el comportamiento pseudoplástico disminuye (aumenta el valor de n) y γ_c aumenta en las muestras tratadas en homogeneizador de alta presión. Una menor pendiente para el flujo y una mayor velocidad de cizalla crítica para inicio del comportamiento pseudoplástico se relacionan con una bajada en el peso molecular¹⁷ y con un aumento de la polidispersidad del sistema, probablemente debido a la ruptura de los agregados moleculares. La mayor degradación y pérdida de viscosidad se produce en presencia de NaCl.

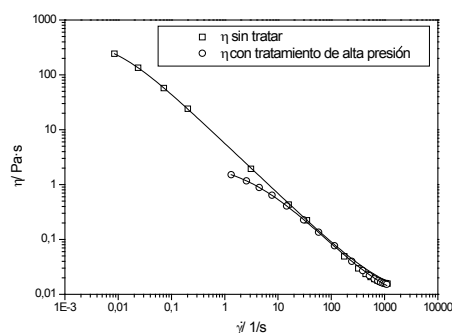


Figura 6. Influencia de la presión sobre el comportamiento de flujo de disoluciones acuosas de goma diutan (0.5% en peso) preparadas sin NaCl. Temperatura: 25°C

CONCLUSIONES

La aplicación de 5000 psi de presión a las disoluciones acuosas de goma diutan provoca una destrucción importante de la estructura del biopolímero en disolución que contribuiría a un aumento de la distribución de pesos moleculares.

Los ensayos dinámicos de baja amplitud permiten constatar ese cambio microestructural detectando un cambio significativo de comportamiento reológico desde tipo elástico a tipo viscoso. Se produce una disminución de las propiedades elásticas indicativa de la formación de una red menos estructurada y más desordenada.

Las curvas de flujo también resultan ser sensibles a esa modificación estructural presentando valores de viscosidad η_0 significativamente inferiores cuando se aplica presión.

Ambos ensayos reológicos permiten además concluir que la degradación que sufre la molécula en dispersión es ligeramente superior en presencia de NaCl.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo presenta algunos de los resultados obtenidos en el marco de la investigación del Proyecto CTQ2011-27371 financiado por el Ministerio español de Economía y Competitividad (MINECO) y por la Comisión Europea (Programa FEDER). Su apoyo financiero es amablemente reconocido. Queremos también expresar nuestra gratitud al Dr. Ross Clark y CP Kelco por su ayuda en proporcionar muestras de goma diutan, del tipo KELCO-VISTM DG.

REFERENCIAS

1. Corredig, M.; Wicker, L. Changes in the molecular weight distribution of three commercial pectins after valve homogenization. *Food Hydrocolloid.*, **2001**, *15*, 17-23.
2. Schmidt, W.; Brouwers, H.J.H.; Kühne, H.C.; Meng, B.; The Working Mechanism of Starch and Diutan Gum in Cementitious and Limestone Dispersions in Presence of Polycarboxylate Ether Superplasticizers. *Appl. Rheol.* **2013**, *23*, 52903-1- 52903-12.
3. Chowdhury, T.A.; Lindberg, B.; Lindquist, U.; Baird, J. Structural Studies of an Extracellular Polysaccharide, S-657, Elaborated by *Xanthomonas* ATCC 53159. *Carbohydr. Res.* **1987**, *164*, 117-122.
4. Campana, S.; Ganter, J.; Milas, M.; Rinaudo, M. On the Solution Properties of Bacterial Polysaccharides of the Gellan Family. *Carbohydr. Res.* **1992**, *23*, 31-38.
5. Sonebi, M. Rheological Properties of Grouts With Viscosity Modifying Agents as Diutan Gum and Welan Gum Incorporating Pulverised Fly Ash. *ScienceDirect*, **2006**, *36*, 1609-1618.
6. Muñoz, J.; Rincón, F.; Alfaro, M. C.; Zapata, I.; de la Fuente, J.; Beltrán, O.; León de Pinto, G. Rheological Properties and Surface Tension of Acacia Tortuosa Gum Exudate Aqueous Dispersion. *Carbohydrate Polymers*, **2007**, *70*, 198-205.
7. Rincón, F.; Muñoz, J.; León de Pinto, G.; Alfaro, M. C.; Calero, N. Rheological Properties of Cedrela Odorata Gum Exudate Aqueous Dispersions. *Food Hydrocolloid.* **2009**, *23*, 1031-1037.
8. Vardhanabhuti, B.; Ikeda, S. Isolation and Characterization of Hydrocolloids from Monoi (Cissampelos pareira) Leaves. *Food Hydrocolloid.* **2006**, *20*, 885-891.
9. Tada, T.; Matsumoto, T.; Masuda T. Structure of Molecular Association of Curdlan at Dilute Regime in Alkaline Aqueous Systems. *Chem. Physics.* **1998**, *228*, 157-166.
10. Sittikijyothin, W.; Torres, D.; Gonçalves, M.P. Modelling the 765 Rheological Behaviour of Galactomannan Aqueous Solutions. *Carbohydr. Polym.* **2005**, *59*, 339-350.
11. Wu, Y.; Cui, W.; Eskin, N.A.M.; Goff, H.D. An Investigation of Four Commercial Galactomannans on Their Emulsion and Rheological Properties. *Food Res. Int.* **2009**, *42*, 1141-1146.
12. Hosseini-Parvar, S.H.; Matia-Merino, L.; Goh, K.K.T.; Razavi, S.M.A.; Mortazavi, S.A. Steady-Shear Flow Behaviour of Gum Extracted From *Ocimum Basilicum* L. Seed: Effect of Concentration and Temperature. *J. Food Eng.* **2010**, *101*, 236-243.
13. Koocheki, A.; Taherian, A.R.; Bostan, A. Studies on the steady shear flow behaviour and functional properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum. *Food Res. Int.* **2013**, *50*, 446-456.
14. Eren, N.; Santos, P.; Campanella, O. Mechanically modified xanthan gum: Rheology and polydispersity aspects. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *134*, 475-484.
15. Krieger, I. M.; Dougherty, T. J. A mechanism for non-Newtonian flow insuspensions of rigid spheres. *Trans. Soc. Rheol.* **1959**, *3*, 137-152.
16. Milas, M.; Rinaudo, M. Properties of xanthan gum in aqueous solutions: Role of the conformational transition. *Carbohydr. Res.* **1986**, *158*, 191-204.